SUL MASSIMO DI DENSITÀ

E

SULLA TEMPERATURA DI CONGELAMENTO

DELLE MESCOLANZE ALCOOLICHE

Memoria

DEL PROF. FRANCESCO ROSSETTI

(Estr. dagli Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti
Tomo XV, Serie III.)

La presente memoria sulle temperature di congelamento e del massimo di densità delle mescolanze alcooliche forma seguito alle due memorie risguardanti l'acqua distillata e le soluzioni saline che ebbi l'onore di presentare a questo Istituto, e che vennero pubblicate nei volumi XII e XIII dei suoi Atti. Il lavoro fu eseguito sotto la mia direzione dal distinto mio assistente dott. A. Naccari, coadiuvato in parte anche dall'egregio allievo dott. M. Bellati, attualmente assistente alla cattedrà di calcolo sublime.

Il metodo usato in queste ricerche è quello stesso che fu già seguito per l'acqua e per le soluzioni saline, e venne descritto nelle memorie anzidette.

Lo strumento adoperato per collocarvi il liquido, di cui si voleva studiare la dilatazione, non essendo stato usato altre volte, fu necessario determinare la capacità delle divisioni del cannello ed il coefficiente di dilatazione prima d'accingersi alle esperienze.

La prima operazione si fece assicurandosi innanzi tutto che il diametro del cannello era sensibilmente costante, poi pesando il mercurio che empiva un dato numero di particelle. Da molte osservazioni si dedusse il medio valore della capacità d' una divisione essere

$$w = 0,^{cc}000385.$$

La determinazione del coefficiente di dilatazione esigeva cure maggiori. Collocata una volta per tutte una tara di piombo opportuna sopra un piatto della bilancia e determinatone il peso, si pose sull' altro piatto lo strumento dapprima vuoto ed asciutto, poscia pieno di mercurio ben puro e fatto bollire nello strumento, avendo accuratamente determinato fino a qual divisione giungesse il mercurio alla temperatura di 0°. Il peso della tara si trovò essere

540,6515

e i pesi, aggiunti allo strumento per ottenere l' equilibrio nei due casi accennati, furono

502, 630 8, 6662

la cui differenza darebbe il peso del mercurio contenuto nello strumento, se non si dovesse tener conto della spinta esercitata dal basso all' alto dall' aria. Se sono

T e T_1 i pesi apparenti (cioè diminuiti del peso dell' aria spostata) della tara nei due casi,

S ed S_1 i pesi pure apparenti del vetro dello strumento nei due casi,

P il peso vero del mercurio contenuto nello strumento,

π il peso dell' aria spostata dal mercurio,

π' π'' i pesi dell' aria spostata dai pesi d' ottone aggiunti allo strumento nei due casi, si ha

$$T = S + 502{,}630 - \pi'.$$

$$T_1 = S_1 + P - \pi + 8{,}6662 - \pi''\ .$$

Non essendo tanto mutate le condizioni atmosferiche dall' una all' altra determinazione di peso, che il peso dell' aria spostata dalla tara e dal vetro dello strumento si possa ritenere sensibilmente mutato, si può ammettere che sia,

$$T = T_1 \qquad\qquad S = S_1$$

e quindi

$$P = 493{,}9638 + \pi - \pi' + \pi''.$$

Tenendo conto delle condizioni atmosferiche, si trovò

$$\pi - \pi' + \pi'' = -0{,}0288$$

e quindi

$$P = 493{,}9350.$$

Tale era il peso vero del mercurio contenuto nello strumento fino alla divisione 98.

Si collocò poi lo strumento in un vaso pieno di acqua, il quale era contenuto in un altro pieno di segatura di legno, affinchè la temperatura dell' ambiente esercitasse azione minore su quella dell' acqua. Per maggior precauzione le osservazioni si fecero alla temperatura di 9° all' incirca, assai prossima all' esterna, e coll' aggiunta di piccolissime quantità di ghiaccio o d' acqua riscaldata togliendo, appena venissero avvertite, le più piccole variazioni di temperatura, si ottenne che questa rimanesse costante per buon tratto di tempo innanzi a ciascuna osservazione. È soverchio dire che l' acqua veniva continuamente agitata.

Un termometro a divisione arbitraria d' ottima costruzione e rettificato con cura, ciascuna divisione del quale valeva $^1/_8$ di grado (sicchè mediante un microscopio si poteva tener conto anche d' $^1/_{80}$ di grado), indicava la tem-

peratura dell' acqua, e un altro termometro a divisione centesimale e meno preciso serviva per indicazioni approssimate e riscontri.

Dopo aver levalo dallo strumento una opportuna quantità di mercurio, fatta una o più osservazioni in tal modo e pesato nuovamente lo strumento, si hanno tutti i dati necessarii a calcolare il coefficiente k di dilatazione cubica del vetro. Nelle sperienze, di cui si tratta, riponendo lo strumento sulla bilancia, si trovò che per l' equilibrio era necessario aggiungere

$$9^{gr.},3374.$$

La differenza 9,3374—8,6662=0,6712 rappresenta il peso del mercurio levato dallo strumento. Bisogna però riferirsi alla divisione 98, fino alla quale arrivava a 0° il mercurio, e togliere o aggiungere a quel peso il peso del mercurio, che sarebbe contenuto nelle divisioni che stanno tra la 98ª e le osservate. In tal modo si ottenne il peso p del mercurio che sarebbe uscito dallo strumento, se il cannello fosse stato troncato a 98, e la temperatura fosse salita da 0° ai valori osservati.

Si calcolò poi mediante le due equazioni

$$\frac{P}{P-p}=1+\Delta_t \qquad 1+kt=\frac{1+\delta t}{1+\Delta}$$

dove Δ_t indica la dilatazione apparente del mercurio da 0^0 a t^0, e δ il coefficiente di dilatazione assoluta da 0^0 a t^0, dato da Regnault.

La tabella I presenta i risultati delle esperienze, e da questi desnmesi come medio il valore

$$k=0,0002312,$$

avvertendo che alla seconda osservazione si è attribuito

doppio valore, perchè due volte nel corso delle sperienze si ricadde nei valori medesimi.

Sembrando il valore di k un po' troppo piccolo a paragone dei valori, altre volte ottenuti per altri strumenti, si fecero con gran cura 11 osservazioni in prossimità ai 20°. Da queste s' ebbe per medio

$$k=0,00023119,$$

sicchè si ritenne l' anzidetto valore come esatto.

A 100° si ottenne

$$k=0,00247$$

e la differenza è conforme a quella, già riscontrata in altri casi, fra i valori di k, per questa differenza di temperatura.

A maggior sicurezza si volle però far precedere alle ricerche sulle soluzioni alcooliche una serie d' esperienze intorno alla dilatazione dell' acqua distillata in prossimità al suo massimo di densità, per verificare se questo massimo si trovasse corrispondere ai 4° e ottenere così un' altra prova della esatta determinazione del valore di k.

TABELLA I.

Determinazione del coefficiente di dilatazione cubica del vetro dello strumento.

P=493$^{gr.}$,9350 w=0^{cc},000385 peso del mercurio levato dello strumento 0,6712. A 0° il livello del mercurio arrivava a 98°.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il livello del mercurio	Valore di k
+8,61	96,1	0,000023378
8,72	98	0,000023125
8,90	100,6	0,000023054
8,85	100	0,000022921

TABELLA II.

Esperienze con l' acqua distillata.

Vol. dello strumento a 0° fino alla divis. 100=36^{cc},42082
Peso dell'acqua contenuta 36$^{gr.}$,4197.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il liquido	Densità
6,05	85,1	0,9999869
5,34	85,1	1,0000040
4,72	85,8	1,0000103
4,34	86,2	1,0000144
4,07	87,0	1,0000127
3,73	87,8	1,0000120
3,47	88,7	1,0000086
3,07	90,0	1,0000041
2,47	92,6	0,9999905
1,59	97,3	0,9999622

TABELLA III.

Soluzione con 1,955 d'alcool per %.

Volume a 0° fino a 100^{p}=36,42082.
Peso del liquido =36,29291.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il liquido	Densità
5,92	75	0,996 6147
5,27	75,5	» » 6244
4,76	76	» » 6311
4,54	76,4	» » 6317
4,22	77	» » 6324
3,98	77,9	» » 6291
3,49	79	» » 6286
3,11	80,4	» » 6229
2,73	82,2	» » 6122
2,30	84,9	» » 5937
1,72	88,0	» » 5744

Densità a 0° determinata con apposita esperienza lasciando a lungo lo strumento nel ghiaccio =0,996477.

Tabella IV.

Soluzione con 5,85 *d' alcool* % (1).

Volume dello strum. a 0° fino a 100=36,32276.
Peso del liquido contenuto 35gr.,9241
w=0cc,00068358.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il liquido	Densità
—5,45	98,1	0,989 2057
—4,46	89,8	3377
—3,56	81,9	4680
—2,67	76,0	5540
—1,68	70,0	6430
—0,69	65,1	7112
+0,19	61,5	7585
+1,18	58,2	7970
+2,22	55,6	8222
+3,33	53,9	8285
+4,21	53,2	8210
+5,32	53,5	7900

Densità a 0° 0,9897538.

(1) Questa serie d'esperienze e quella della tabella successiva furono eseguite collo strumento medesimo, ma dopo che, per un accidente sopravvenuto, essendosi staccato il cannello dal serbatojo, fu necessario adattarne un altro, venne naturalmente determinato con nuove esperienze il volume fino a 100 e la capacità delle divisioni del cannello.

Tabella V.

Soluzione con 7,80 d' alcool %.

Volume dello strumento a 0=36,32267 w=0,00068358

I. serie.

Peso del liquido contenuto 35,8334.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il liquido	Densità
—3,80	77,1	0,9870368
—2,78	71,2	1066
—1,78	66,3	2118
—0,94	63,1	2527

II. serie.

Peso del liquido contenuto 35,8309.

+0,58	54,8	0,9873731
+1,48	53,2	3842
2,49	52,1	3812
3,52	51,8	3640
4,42	52,2	3359
5,24	53,4	2920
6,21	55,2	2395

Densità a 0° 0,9872872.

224

TABELLA VI.

Soluzione con 9,75 d'alcool in 100.

Volume dello strumento a 0° fino a 100^D =36^{cc},42082.

Peso del liquido 35,87101 w=0,000385.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il liquido	Densità
—2,19	89,9	0,9850589
—1,68	87,2	757
—1,18	85,2	850
—0,80	84,0	890
—0,51	83,0	924
—0,19	82,5	907
+0,11	81,9	900
+0,46	81,1	904
+0,86	81,0	820
+1,33	80,9	724
+1,78	81,0	612

TABELLA VII.

Soluzione con 14,625 d' alcool in 100.

Volume dello strumento a 0° fino a 100° =36,41612.

Peso del liquido 35,69751 w=0,000385.

Temperatura	Divisione a cui giungeva il liquido	Densità
—10,62	76,1	0,9806277
—10,20	74,8	315
— 9,45	74,9	447
— 8,85	70,1	495
— 8,48	69,2	540
— 7,85	68,85	482
— 7,45	67,9	408

Densità a 0°=0,980266

La tabella II mostra i risultati di queste ricerche; la prima colonna dà le temperature; la seconda indica la divisione fino a cui giungeva nel cannello il livello del liquido; la terza colonna dà le densità. Costruendo i valori di queste, si ottenne dalla curva il massimo di densità a 4°,12, risultato che sebbene superiore d' alquanto al medio dedotto dalle osservazioni di molti fisici, pure tanto non se ne scosta da far sospettare d' errore il valore trovato per k.

Compite queste operazioni, si preparano le soluzioni alcooliche su cui si voleva sperimentare. L' alcool adope-

rato aveva alle temperature

0° 13,7 23,9

le densità

0,811017 0,799505 0,790882.

L' alcool assoluto invece, come desumesi dalla tavola riassuntiva, data da Mendeljeff (Poggendorff, *Annalen*, 1869,10) alle temperature stesse ha le densità

0,80625 0,79476 0,78610.

La differenza fra questi valori mostra che l' alcool adoperato, quantunque distillato sopra la calce, non era affatto assoluto.

Le soluzioni preparate contenevano

2 6 8 10 15

parti in peso dell' alcool adoperato in 100 di soluzione.

Ove si voglia tener conto dell' acqua contenuta nell' alcool adoperato, si avranno le proporzioni

1,955 5,85 7,80 9,75 14,625 in 100.

Queste soluzioni furono l' una dopo l' altra collocate nello strumento, e per ciascuna furono fatte due serie di esperienze: l' una ad intervalli di temperatura piuttosto grandi per indagare soltanto con discreta approssimazione la posizione del massimo di densità, e la seconda a piccoli intervalli di temperatura, non estesa a più che tre gradi sopra e sotto quel punto, per determinarlo con precisione. Il valore della densità si deduceva dalla formula

$$d_t = \frac{P_t}{(V_0 - nw)(1 + kt)}$$

dove P_t indica il peso della soluzione contenuta nello

strumento, V_0 il volume a 0° dello strumento fino a 100 divisioni, *n* il numero delle divisioni che nelle varie esperienze stavano fra il livello del liquido e il punto 100, *d* la densità del mercurio. A queste determinazioni servirono gli stessi vasi e i termometri adoperati per la ricerca del coefficiente di dilatazione. Del ghiaccio semplice od una miscela con sal comune serviva a raggiungere la temperatura voluta, con ghiaccio o con acqua si reprimevano le più piccole variazioni di temperatura, appena venissero avvertite, e nel caso delle miscele a ciò bastava il più delle volte l' agitazione più o meno rapida.

In siffatte esperienze non bisogna appagarsi di un'unica determinazione del volume dello strumento, ma di tanto in tanto bisogna riscontrarlo, specialmente se lo strumento venga portato a temperature molto diverse.

Le tabelle III, IV, V, VI, VII mostrano i risultati ottenuti colle varie soluzioni. Costruite le curve, per ciascuna soluzione se ne dedusse la posizione del massimo di densità.

La tabella seguente mostra i risultati ottenuti e dà inoltre le temperature di congelamento delle varie soluzioni. Queste temperature furono determinate nel modo seguente : Prendevasi una comune provetta e, collocatasi la soluzione alcoolica, la si immergeva in una mescolanza frigorifera. La soluzione veniva poi continuamente agitata mediante un termometro, e all' atto del congelamento si leggeva la temperatura indicata.

Parti in peso d' alcool assoluto in 100 di soluzione	Temperat. del massimo di densità	Temperatura di congelamento
0	4,12	—0,
1,955		—0,81
5,85	3,17	—2,63
7,80	1,82	—3,54
9,75	—0,19	—4,45
14,625	—8,48	—7,47

Il massimo della soluzione avente 1,955 % differisce di poco da quello dell'acqua distillata; questo risultato vale a farci avvertiti che quella poca quantità d'alcool non muta sensibilmente il modo di comportarsi dell' acqua sotto l' azione del calorico.

Si tentò anche di estendere la esperienza ad una soluzione contenente 19,5 d' alcool su 100, ma il massimo di densità non fu determinato, perchè il considerevole abbassamento di temperatura, che si rendeva necessario, esigeva per l' esattezza qualche modificazione negli apparecchi e nel metodo.

Si potè abbassare la temperatura di questa mescolanza alcoolica fino a —18°C, senza che fosse raggiunto il massimo di densità, che probabilmente corrisponde a —20°C.

La temperatura di congelamento si trovò per questa soluzione a —12,10, risultato che ben si conforma ai valori trovati per l' altre soluzioni, ma che è notevolmente diverso da quello (—19°) indicato per una soluzione di composizione pressochè uguale dal Recknagel nel *Repertorium der Physik* del Carl. Notando però che il Recknagel lasciava il liquido nello strumento a cannello, desumendo il congelamento dalla repentina dilatazione, si può spiegare

tal differenza, ammettendo che anche queste soluzioni, come è noto avvenire per l'acqua, si mantengano liquide anche sotto il punto ordinario di solidificazione purchè sieno lasciate tranquille e difese dall'aria. Questo fenomeno si verificò infatti anche nella esperienza suindicata risguardante la miscela alcoolica contenente 19,5 per %.

Per ambedue le serie di valori dati dalla tabella precedente si costruì una curva con un comune sistema d'assi. Sull'asse delle ascisse si contavano le parti n d'alcool contenute in 100 di soluzione, su quello delle ordinate le temperature. L'origine corrispondeva a 0 d'alcool per le ascisse, alla temperatura +4,15 per le ordinate, sicchè era

$$x = n \qquad y = 4{,}15 - t.$$

La curva delle temperature di congelamento si confonde quasi con una retta fino al 10 %, poi si rialza e prende curvatura sentita.

Quella de' massimi, a partire dal 2 %, ha forma di parabola. Le due curve si intersecano in un punto che ha le coordinate

$$x = 14{,}40 \ ; \qquad y = 11{,}5 \ ;$$

la temperatura corrispondente sarebbe —7°,35.

Ritenendo che la curva dei massimi, per l'accennata sua forma, possa rappresentarsi coll'equazione

$$y = ax + bx^2$$

si cercarono col metodo dei minimi quadrati i valori più opportuni di a e di b, tenendo conto di tutte le fatte osservazioni. Si trovò così

$$a = -0{,}295 \qquad b = +0{,}076,$$

sicchè l'equazione diventa

$$y = -0{,}295x + 0{,}076x^2.$$

La curva dei massimi è assai bene rappresentata da questa curva per tutte le soluzioni comprese fra 5 % e 15 %.

Se ne deduce:

Numero n delle parti di alcool in 100	Temperature del massimo di densità
5	3,73
6	3,18
7	2,40
8	1,65
9	0,65
10	—0,50
11	—1,80
12	—3,25
13	—4,86
14	—6,62
15	—8,52

Riassumendo diremo:

1) Che l' abbassamento al di sotto di zero gradi della temperatura di congelamento nelle soluzioni alcooliche è direttamente proporzionale alla quantità dell' alcool mescolato all' acqua per le miscele che non contengono più del 10 per % di alcool. Tale abbassamento corrisponde a 0°,45 per ogni grammo di alcool contenuto in *cento* grammi di miscela.

2) Che nelle mescolanze, che contengono più del 10 per % di alcool, il punto di congelamento si abbassa con proporzione maggiore in confronto al peso dell' alcool mescolato.

3) Che la temperatura del massimo di densità differisce pochissimo da quello dell' acqua distillata per le miscele che contengono meno del 2 per $\%$ di alcool.

4) Che nelle mescolanze, che contengono più del 2 per $\%$ di alcool, il rapporto tra l' abbassamento di temperatura del massimo al di sotto di quella dell' acqua distillata e la quantità di alcool non è costante, ma va sempre più aumentando.

Questo fatto erasi già notato aver luogo anche in alcune soluzioni saline (1), ma si vede che nelle miscele di acqua ed alcool le temperature del massimo si abbassano con molto maggior rapidità.

5) Che la curva dei massimi è una parabola espressa dalla equazione

$$y = -0{,}295x + 0{,}076x^2,$$

le ordinate della quale danno l' abbassamento di temperatura del massimo corrispondente alla miscela che contengono la quantità di alcool rappresentata dalle ascisse.

6) Che la mescolanza di acqua ed alcool, che contiene 14,4 per $\%$ di alcool, ha il suo punto di gelo che coincide colla temperatura del massimo di densità, e corrisponde a $-7°{,}35$C.

Dal laboratorio di fisica della R. Università.

Padova 26 febbraio 1870.

Venezia. = Tip. Antonelli. = 1870.